

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ  
ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА ПО ХИМИИ С  
УКАЗАНИЕМ МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНОГО КОЛИЧЕСТВА БАЛЛОВ  
ЗА КАЖДОЕ ЗАДАНИЕ И ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА МАКСИМАЛЬНО  
ВОЗМОЖНЫХ БАЛЛОВ ПО ИТОГАМ ВЫПОЛНЕНИЯ ВСЕХ ЗАДАНИЙ  
(основной комплект)

для жюри

2 тур

2019–2020

## **Пояснительная записка**

В задание теоретического тура входит 5 задач, каждая из которых максимально оценивается в 20 баллов. При подсчете рейтинга участников в суммарном балле за теоретический тур учитываются баллы всех ПЯТИ задач. За теоретический тур можно получить максимум 100 баллов. Выполнение практического тура максимально оценивается в 40 баллов. Максимальное количество баллов, которое может получить участник за оба тура, составляет 140 баллов.

### Десятый класс (автор: Апяри В.В.)

1. Выданные кислые соли имеют следующие названия:  $\text{NaHSO}_3$  – гидросульфит натрия,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – дигидрофосфат (дигидроортофосфат) натрия,  $\text{KHSO}_4$  – гидросульфат калия,  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  – дигидропирофосфат (дигидродифосфат) калия.

По условию, 1 л каждого раствора имеет массу 1 кг. Тогда масса растворенного вещества составит:  $1,5\% \cdot 1000 \text{ г} / 100\% = 15 \text{ г}$ . Для расчета молярных концентраций растворов найдем молярные массы веществ, а затем рассчитаем число моль в 1 л по формуле  $c = m/M = 15/M$ :

Вещество	$\text{NaHSO}_3$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	$\text{KHSO}_4$	$\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Молярная масса, г/моль	104,1	120,0	136,2	254,2
Концентрация раствора, моль/л	0,14	0,13	0,11	0,059

2. Анионы перечисленных кислых солей (за исключением  $\text{HSO}_4^-$ ) являются амфолитами, то есть частицами, способными как отдавать, так и присоединять ионы водорода. Гидросульфат-анион практически не способен присоединять ионы  $\text{H}^+$ , так как серная кислота по первой ступени диссоциации – сильная.

Амфолит тем эффективней отдает ион  $\text{H}^+$ , чем больше его константа кислотности и чем меньше константа основности. Константа кислотности аниона  $\text{H}_n\text{A}^{m-}$  равна константе кислотности соответствующей кислоты  $\text{H}_{n+m}\text{A}$  при ее диссоциации по ступени  $m+1$  ( $K_{a\ m+1}$ ). А его константа основности ( $K_b$ ) может быть рассчитана из константы кислотности  $\text{H}_{n+m}\text{A}$  при ее диссоциации по ступени  $m$  ( $K_{a\ m}$ ) по формуле:  $K_b = \frac{K_w}{K_{a\ m}}$ , где  $K_w$  – константа автопротолиза воды ( $1 \cdot 10^{-14}$ ). Эту формулу нетрудно получить, перемножив выражения для данных констант, записанные через равновесные концентрации:  $K_{a\ m} \cdot K_b = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_n\text{A}^{m-}]}{[\text{H}_{n+1}\text{A}^{(m-1)-}}} \cdot \frac{[\text{H}_{n+1}\text{A}^{(m-1)-}][\text{OH}^-]}{[\text{H}_n\text{A}^{m-}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ .

Рассмотрим константы кислотности и основности анионов кислых солей:

ВсОШ по химии, Региональный этап  
2019–2020 учебный год  
Решения задач экспериментального тура

Анион	$\text{HSO}_3^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HSO}_4^-$	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$
$K_a$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
$K_b$	$5,9 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	–	$4,3 \cdot 10^{-12}$
$K_a/K_b$	$1,05 \cdot 10^5$	$4,77 \cdot 10^4$	–	$4,65 \cdot 10^4$

Из таблицы видно, что наиболее выраженными кислотными свойствами обладает анион  $\text{HSO}_4^-$ , за ним следует  $\text{HSO}_3^-$ . Соотношения константы кислотности и основности для  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  примерно одинаковы, поэтому рН их растворов также будут отличаться мало. Окончательно имеем следующую последовательность по возрастанию рН:



Более точно оценить величину рН амфолита  $\text{H}_n\text{A}^{m-}$  можно, используя формулу:  $pH = -\lg \sqrt{K_{am} \cdot K_{a_{m+1}}}$  (или, более точно:  $pH =$

$$-\lg \sqrt{\frac{K_{am} \cdot (K_{a_{m+1}} \cdot c + K_w)}{K_{am} + c}}, \text{ где } c - \text{концентрация амфолита}). \text{ Вывести эту формулу}$$

можно, исходя из выражений для констант кислотности  $K_{am} = \frac{[H^+][H_n A^{m-}]}{[H_{n+1} A^{(m-1)-}]}$  и

$$K_{a_{m+1}} = \frac{[H^+][H_{n-1} A^{(m+1)-}]}{[H_n A^{m-}]}, \text{ константы автопротолиза воды } K_w = [H^+][OH^-] \text{ и}$$

$$\text{уравнения баланса } [H^+] = [OH^-] + [H_{n-1} A^{(m+1)-}] - [H_{n+1} A^{(m-1)-}],$$

учитывающего, что к числу ионов водорода (протонов), образующихся за счет автопротолиза воды и равному количеству  $\text{OH}^-$ , прибавляется число протонов, поступающих за счет диссоциации амфолита  $\text{H}_n\text{A}^{m-}$ , равное количеству образующихся при этом анионов  $\text{H}_{n-1}\text{A}^{(m+1)-}$ , и вычитается число протонов, расходуемых на протонирование амфолита  $\text{H}_n\text{A}^{m-}$ , при котором образуется эквивалентное количество частиц  $\text{H}_{n+1}\text{A}^{(m-1)-}$ . После подстановки в правую часть уравнения баланса соответствующих концентраций из выражений для констант и небольших математических преобразований,

$$\text{получим: } [H^+] = \sqrt{\frac{K_{am} \cdot (K_{a_{m+1}} \cdot [H_n A^{m-}] + K_w)}{K_{am} + [H_n A^{m-}]}}. \quad \text{Далее, пренебрегая}$$

протонированием/депротонированием амфолита, будем считать, что

$[H_n A^{m-}] = c$ , перейдем от  $[H^+]$  к  $pH$  и получим вышеуказанную формулу. Используя ее, получим: для  $H_2P_2O_7^{2-}$  –  $pH$  4,7, для  $H_2PO_4^-$  –  $pH$  4,7, для  $HSO_3^-$  –  $pH$  4,5. В случае  $HSO_4^-$  необходимо использовать формулу для расчета  $pH$  в растворе слабой кислоты:  $pH = -\lg \sqrt{K_a c}$  (или, более точно:  $pH = -\lg \left( \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot c}}{2} \right)$ ). Данные формулы выводятся, исходя из выражения для константы кислотности  $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$  в предположении, что  $[H^+] = [A^-]$  и  $[HA] = c - [H^+]$ . Для этого раствора получим –  $pH$  1,4.

Считается верным любой здравый вариант объяснения ответа.

**3–4.** Оттитруем аликвоту (10,0 мл) анализируемого раствора стандартным раствором  $NaOH$ . Известно, что титрование происходит по одной ступени. Например:



Поскольку вещества реагируют в соотношении 1:1, то  $c(KHSO_4) \cdot V(\text{аликвоты}) = c(NaOH) \cdot V(NaOH)$ ,

где  $c(KHSO_4)$  – концентрация анализируемого раствора, моль/л,

$V(\text{аликвоты})$  – объем аликвоты, 10,0 мл,

$c(NaOH)$  – концентрация титранта, моль/л,

$V(NaOH)$  – средний объем титранта, пошедший на титрование, мл.

Откуда  $c(KHSO_4) = c(NaOH) \cdot V(NaOH) / V(\text{аликвоты})$ .

Сравним найденное значение с величинами молярной концентрации растворов кислых солей, рассчитанных нами ранее (см. таблицу выше), из чего сделаем вывод о том, какой раствор нам выдан.

### Система оценивания

1. Названия солей – 4 названия по 1 баллу	4 балла
Молярные концентрации растворов – по 1 баллу	4 балла
2. Ряд по возрастанию $pH$	1 балл
Обоснование (формулы и их вывод необязательны)	2 балла

**3. Идентификация выданной соли**

2 балла

Точность титрования оценивается, исходя из абсолютной погрешности среднего объема титранта, записанного участником ( $\Delta V$ , мл), то есть разницы между величиной среднего объема титранта, полученной участником, и ожидаемым значением, в соответствии со следующей таблицей:

$\Delta V$ , мл	Баллы
$\leq 0.2$	25
0.2 – 0.3	23
0.3 – 0.4	21
0.4 – 0.5	18
0.5 – 0.6	15
0.6 – 1.0	10
$> 1.0$	5

Правильность расчета концентрации соли (оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования

1 балл

**4. Уравнение реакции, протекающей при титровании**

1 балл

**ИТОГО:**

**40 баллов**

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива, долив реактива (того же варианта!) производится 1 раз без штрафа, в последующих случаях – со штрафом –2 балла.